

Math-Net.Ru

All Russian mathematical portal

R. I. Efremova, E. V. Matizen, Enthalpy of titanium monoxide at high-temperatures, *TVT*, 1982, Volume 20, Issue 2, 265–273

Use of the all-Russian mathematical portal Math-Net.Ru implies that you have read and agreed to these terms of use
<http://www.mathnet.ru/eng/agreement>

Download details:

IP: 18.97.9.172

February 14, 2025, 08:02:25



УДК 536.722+536.45

ЭНТАЛЬПИЯ МОНООКСИДИ ТИТАНА ПРИ ВЫСОКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ*Ефремова Р. И., Матизен Э. В.*

Представлены данные по энтальпии девяти образцов соединений TiO_x составов $TiO_{0,96}$, $TiO_{0,99}$, $TiO_{1,01}$ в интервале температур 650–2225 К. Подтверждено существование фазового перехода вблизи 1275 К, который интерпретируется как переход, близкий к фазовому переходу 2-го рода. Обнаружен новый переход 1-го рода при 1808 К. Таким образом, соединения TiO_x вблизи эквимольного состава имеют три модификации в области твердого состояния, отличающиеся различной степенью упорядочения вакансий. Определены теплота фазового перехода 1-го рода, температура и теплота плавления.

Соединения титана с кислородом TiO_x имеют широкую область гомогенности ($0,6 \leq x \leq 1,25$) вблизи эквимольного состава и проявляют ряд интересных свойств [1].

Согласно рентгеноструктурным исследованиям [2–5], в TiO равновесно существуют в определенных температурных интервалах три кристаллические фазы. Высокотемпературная фаза, наблюдаемая при температурах, несколько меньших температуры плавления, представляет собою сильно вакантные (до 32%) кубические кристаллы типа NaCl с беспорядочным распределением кислородных и титановых вакансий [2]. В области более низких температур кислородные и титановые вакансии попеременно сосредоточены на каждой третьей плоскости {110} кубической фазы TiO , однако располагаются они на этих плоскостях беспорядочно [4, 5]. Такие переходные структуры наблюдали авторы работ [4, 5] в образцах, быстро охлажденных от температур ~ 1500 К. В образцах, хорошо отожженных при 1225 К, наблюдается полное упорядочение вакансий в плоскостях, которое приводит к возникновению низкотемпературной фазы с моноклинной симметрией [4].

В работах [6, 7], где проводились высокотемпературные рентгеновские исследования моноклинной фазы TiO , установлено, что в этой фазе не происходит полного упорядочения вакансий. В каждой третьей плоскости {001} моноклинной фазы TiO в направлении [010] имеются волны титановых и кислородных вакансий с отличной от нуля вероятностью занятости в каждом узле решетки. Кроме того, в плоскостях, параллельных главной волне, также имеется небольшое количество вакансий. В названных работах исследования проведены до температуры 1323 К. Авторы [6, 7] не обнаружили существования переходной фазы, установленной в [4, 5]. Они полагают, что при температуре 1323 К уже существует полное разупорядочение вакансий, и связывают это расхождение с тем, что в [4, 5] исследовались закаленные образцы.

Представлялось интересным исследовать температурную зависимость энтальпии соединений TiO_x , поскольку во многих случаях энтальпия является чувствительной к изменению структуры вещества. Энтальпия монооксида титана впервые измерена в работе [8] в интервале температур 357–1771 К. В этой работе вблизи 1264 К обнаружена аномалия в температурной зависимости энтальпии TiO , которая охарактеризована как фазовый переход 1-го рода с теплотой перехода 820 кал/моль. Образец, исследованный в [8], содержал 0,8% примесей.

В данной работе измерения энтальпии TiO_x проведены в интервале температур 650–2225 К на девяти образцах с составом $TiO_{0,96 \pm 0,01}$, $TiO_{0,99 \pm 0,02}$, $TiO_{1,01 \pm 0,01}$.

Энтальпия $TiO_{0,99}$. Образец № 1 в стальной ампуле

Номер опыта	T, К	$H_{298,15}^T$ Дж/моль	Номер опыта	T, К	$H_{298,15}^T$ Дж/моль
1	684,5	18 830	5	1036	37 950
2	786	24 230	6	1090	40 880
3	972	34 560	7	1159	45 150
4	890	29 830	8	1183	46 180

Таблица 2

Энтальпия $TiO_{0,99}$. Образец № 2 в молибденовой ампуле

Номер опыта	T, К	$H_{298,15}^T$ Дж/моль	Номер опыта	T, К	$H_{298,15}^T$ Дж/моль
1	1217	48 660	6	1320	59 500
2	1264	53 260	7	1313	59 330
3	1246	51 380	8	1301	58 160
4	1277	56 020	9	1305	58 450
5	1272	55 020			

Таблица 3

Энтальпия $TiO_{0,99}$. Образец № 3 в молибденовой запаянной ампуле

Номер опыта	T, К	$H_{298,15}^T$ Дж/моль	Номер опыта	T, К	$H_{298,15}^T$ Дж/моль
Серия № 1			24	1791	93 470
1	1295	57 910	25	1790	92 720
2	1287	57 400	26	1802	95 810
3	1284	57 240	Серия № 3		
4	1468	69 480	27	1340	60 630
5	1536	74 480	28	1973	108 030
6	1624	80 210	29	1968	107 610
7	1717	87 660	30	1975	107 910
8	1794	95 370	31	1909	103 090
9	1903	103 370	32	1901	102 880
10	1959	108 160	33	1793	92 840
11	1820	98 240	34	1789	92 220
Серия № 2			35	1789	92 470
12	1377	63 680	36	1852	99 120
13	1313	59 250	37	1850	98 720
14	1430	67 070	38	1799	92 950
15	1772	95 170	39	1830	97 740
16	1746	92 800	40	1824	97 590
17	1654	83 760	41	1814	96 650
18	1701	87 400	42	1808	94 890
19	1717	88 350	43	1808	93 810
20	1725	87 320	44	1772	90 920
21	1666	84 850	45	1726	87 530
22	1725	90 080	46	1685	84 430
23	1806	96 360	47	1574	76 270

Характеристика образцов. Для приготовления образцов из TiO_x использовались иодидный титан и двуокись титана особой чистоты. Перед смешиванием металлический титан гидрировался, а двуокись титана прокаливалась в токе кислорода. Смесь из исходных препаратов многократно перемешивалась и прессовалась в таблетки, которые прокаливались затем при температуре ~ 1800 К при остаточном давлении $3 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. в течение 4,5 ч. Состав препаратов устанавливался по привесу при прокаливании.

вании на воздухе, а затем в токе кислорода до образования TiO_2 . Спеченные образцы всех составов приготавливались в форме параллелепипедов с размерами $6 \times 10 \times 15$ мм и имели золотистый цвет. Рентгеноструктурный анализ показал однофазность образцов, неоднородность образцов не превышала 1–3%. Следует отметить, что образцы составов $TiO_{0,96}$ и $TiO_{1,01}$ отожжены в вакууме при ~ 1225 К в течение 50 ч для образования моноклинной фазы. Для измерений образцы раздроблялись на куски с поперечным размером в несколько миллиметров и помещались в ампулы, изготовленные из молибдена и из стали марки 12X18H9T. В опытах, где температура превышала 1300 К, ампулы с образцами герметично заваривались на воздухе аргоновой сваркой. В процессе измерений энтальпии образцы во время каждого опыта в течение одного-двух часов подвергались воздействию высоких температур в вакуумной печи при давлении 10^{-4} – 10^{-5} мм рт. ст. При этом не наблюдалось существенного изменения их состава, о чем можно судить по весу образцов и их цвету. Замеченное небольшое увеличение веса образца менее 0,06 г при общем весе 24 г соответствует изменению состава не более чем на 0,01 в кислородном индексе. Не отмечено также взаимодействия со стенками стальных и молибденовых ампул. Спектральный анализ образцов после измерений дал следующие результаты (в мас. %): Fe – 0,001; Mg – 0,001; Si – 0,05; Al – 0,03; Ca – 0,001; Mo – 0,06; C – 0,1 для запаянных ампул и C – 0,4 для незапаянных.

Измерения энтальпии проводились методом падающего тела на высокотемпературной калориметрической установке, описанной ранее [9]. Адиабатический калориметр позволил измерять количество теплоты, выделенной при остывании ампулы с образцом, с погрешностью, не превышающей 0,14%. Погрешность измерения температуры, измеряемой или оптическим пирометром типа ЭОП (1200–2225 К), или платино-платинородиевой термпарой (600–1200 К), не превышала 0,3%. Среднеквадратичная погрешность в определении энтальпии 0,5%. Разброс данных относительно сглаженной кривой 0,2–0,3%.

Результаты измерений. Данные по энтальпии образцов $TiO_{0,96}$, $TiO_{0,99}$ и $TiO_{1,01}$ содержатся в табл. 1–9 и на рис. 1, 2. Экспериментальные данные представлены в таблицах в той последовательности, как они получены. Такое представление данных считается необходимым, поскольку замечена зависимость значений энтальпии при одной и той же температуре от предыстории образца, т. е. от того, до какой температуры нагревался образец и как долго он выдерживался при этой температуре.

На рис. 1 показаны данные по энтальпии для всех девяти образцов. Видно, что в области твердого состояния исследованных образцов TiO_x температурная зависимость энтальпии обнаруживает особенности при $T=1275$ К и в интервале 1700–1810 К. Эти особенности связаны с существованием трех кристаллических фаз TiO (низкотемпературной, переходной, высокотемпературной), обнаруженных в [2–5] при рентгеноструктурном и электронномикроскопическом исследовании монооксида титана.

Низкотемпературная фаза существует при температурах, меньше 1275 К, и имеет, как упоминалось выше, кристаллическую структуру моноклинной симметрии с упорядоченными вакансиями. Эту структуру можно представить в виде кубической решетки типа NaCl с попеременно расположенными в каждой третьей плоскости {110} кислородными и титановыми вакансиями.

Значения энтальпии, полученные авторами для низкотемпературной фазы трех образцов составов $TiO_{0,96}$, $TiO_{0,99}$ и $TiO_{1,01}$, а также данные [8] в пределах погрешности совпадают в температурном интервале проведенных в данной работе измерений.

Аппроксимация данных по энтальпии низкотемпературной фазы проведена методом наименьших квадратов с учетом данных [8] с помощью полинома по целым степеням температуры. При аппроксимации не учитывались экспериментальные точки в интервале температур 1196–1275 К, поскольку для них становится существенным вклад в энтальпию, связанный с фазовым переходом, и эти точки сильно отклоняются от по-

Энтальпия $TiO_{0,99}$. Образец № 4 в молибденовой запаянной ампуле

Номер опыта	T, К	$H_{298,15}^T$ Дж/моль	Номер опыта	T, К	$H_{298,15}^T$ Дж/моль
1	1572	76 150	8	2020	145 140
2	1992	108 870	9	2098	165 560
3	2009	124 390	10	2143	168 930
4	2007	117 860	11	2183	173 050
5	2003	110 210	12	2072	162 880
6	2050	159 790	13	2224	176 610
7	2035	156 110			

Таблица 5

Энтальпия $TiO_{0,99}$. Образец № 5 в молибденовой запаянной ампуле

Номер опыта	T, К	$H_{298,15}^T$ Дж/моль	Номер опыта	T, К	$H_{298,15}^T$ Дж/моль
1	1589	78 910	12	1750	89 960
2	1640	82 580	13	1308	58 430
3	1715	87 810	14	1377	62 650
4	1779	92 540	15	1506	72 610
5	1819	94 610	16	1471	69 030
6	1647	82 410	17	1453	69 020
7	1698	86 490	18	1422	65 860
8	1757	89 900	19	1769	90 910
9	1801	93 830	20	1789	93 110
10	1835	96 650	21	1816	94 820
11	1854	98 190			

Таблица 6

Энтальпия $TiO_{1,01}$. Образец № 1 в стальной ампуле

Номер опыта	T, К	$H_{298,15}^T$ Дж/моль	Номер опыта	T, К	$H_{298,15}^T$ Дж/моль
1	668	18 000	7	1079	40 780
2	770	23 290	8	1108	42 310
3	819	25 980	9	1141	44 290
4	882	29 430	10	1174	46 610
5	950	33 270	11	1196	47 740
6	1019	37 250			

линома. Коэффициенты полинома получены таким образом, чтобы удовлетворить при $T=298,15$ К значениям энтальпии $H_{298,15}^T=0$ и теплоемкости из работы [10]. Полученное для интервала температур 300–1200 К уравнение имеет вид (H – в Дж/моль)

$$H_{298}^T = -18\,060 + 47,866T + 0,5351 \cdot 10^{-2} T^2 + 986\,700/T. \quad (1)$$

Среднеквадратичная погрешность аппроксимации 0,56%.

Из рис. 1 видно, что в области фазового перехода энтальпия меняется непрерывно. Это указывает на то, что данный переход является фазовым переходом 2-го рода или близким к нему. Переход состоит, по мнению авторов данной работы, в постепенном непрерывном разупорядочении вакансий в плоскостях {001} моноклинной фазы.

Переходная фаза, возникающая при этом, существует при температурах больших 1275 К. Она характеризуется разупорядоченными вакансиями в плоскостях {110} кубической фазы. На рис. 2, кривая *a* представле-

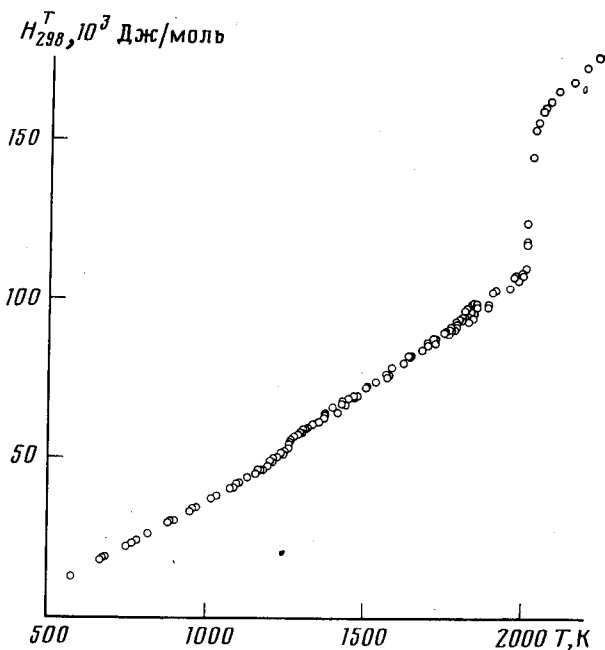


Рис. 1. Температурная зависимость энтальпии монооксида титана в интервале температур 650–2225 К

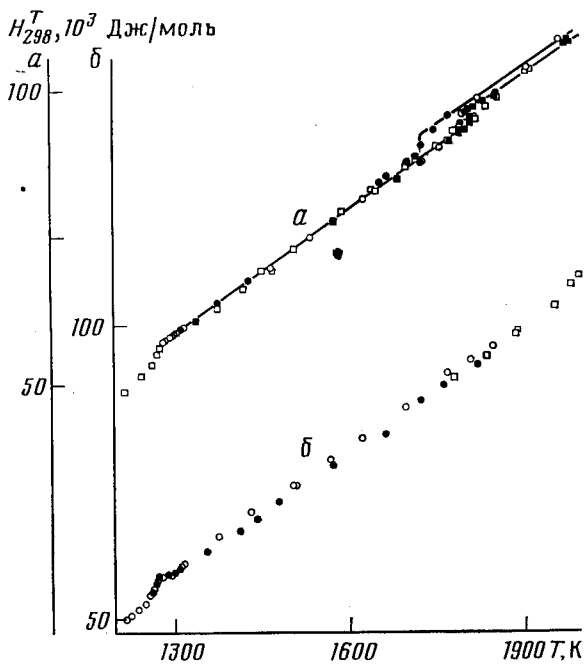


Рис. 2. Энтальпия переходной фазы монооксида титана

ны данные для образцов № 3, 5 $\text{TiO}_{0,99}$, на рис. 2, кривая б — данные для образцов № 2, 3 $\text{TiO}_{1,01}$. Видно, что в интервале температур 1700–1810 К имеют место скачки энтальпии, которые можно интерпретировать как фазовый переход 1-го рода (кривая а). Этот переход зафиксирован на образце № 3 $\text{TiO}_{0,99}$ в трех сериях измерений, которые приведены в табл. 3. Температуры перехода, полученные в разных сериях, несколько отличаются друг от друга, а в одной серии переход зафиксирован два раза при разных температурах.

Энтальпия $TiO_{1,01}$. Образец № 2 в запаянной молибденовой ампуле

Номер опыта	T, К	$H_{298,15}^T$, Дж/моль	Номер опыта	T, К	$H_{298,15}^T$, Дж/моль
Серия № 1			20	1771	91 470
1	1228	50 480	21	1809	93 710
2	1260	54 050	22	1846	96 050
3	1252	52 550	Серия № 2		
4	1275	56 860	23	1265	54 380
5	1218	49 870	24	1276	57 120
6	1240	51 580	25	1271	55 870
7	1268	55 130	26	1291	57 500
8	1292	57 320	27	1303	57 960
9	1296	57 490	28	1313	58 450
10	1283	57 140	29	1358	61 220
11	1316	59 120	30	1415	64 610
12	1319	59 390	31	1445	66 890
13	1378	63 930	32	1482	69 650
14	1433	67 960	33	1574	75 730
15	1511	72 630	34	1666	81 860
16	1508	72 630	35	1763	89 270
17	1570	76 940	36	1724	86 710
18	1624	80 360	37	1823	93 280
19	1699	85 610			

Таблица 8

Энтальпия $TiO_{1,01}$. Образец № 3 в молибденовой запаянной ампуле

Номер опыта	T, К	$H_{298,15}^T$, Дж/моль	Номер опыта	T, К	$H_{298,15}^T$, Дж/моль
1	1782	90 710	6	1980	106 420
2	1838	94 270	7	1995	107 920
3	1887	98 110	8	2027	153 780
4	1889	98 710	9	2008	118 700
5	1953	103 930	10	2058	160 350

Таблица 9

Энтальпия $TiO_{0,99}$. Образец № 1 в стальной ампуле

Номер опыта	T, К	$H_{298,15}^T$, Дж/моль	Номер опыта	T, К	$H_{298,15}^T$, Дж/моль
1	676	18 400	6	1099	42 170
2	750	22 160	7	1135	44 460
3	902	30 460	8	1169,5	46 570
4	960	33 980	9	1206	49 170
5	1021	37 380			

На образце № 5 $TiO_{0,99}$, исследованном в интервале температур 1308—1854 К, скачка энтальпии не обнаружено. Не обнаружен скачок энтальпии также и на образце № 2 $TiO_{1,01}$, исследованном в интервале температур 1275—1846 К (рис. 2, кривая б). Но во второй серии измерений на этом образце, проведенной после нагрева его в первой серии до 1846 К, данные по энтальпии оказались заниженными относительно первой серии на 2%.

Следует отметить, что данные по энтальпии образца № 3 $TiO_{0,99}$ в третьей серии измерений хорошо воспроизводились при многократном переходе от одной фазы к другой ($T_{пер}=1808$ К), что можно видеть из табл. 3 и рис. 2, кривая а. По-видимому, можно считать, что образец № 3 $TiO_{0,99}$ к третьей серии измерений подвергся хорошей тепловой обра-

ботке, достаточной для получения воспроизводимого значения температуры перехода 1-го рода и воспроизводимых данных по энтальпии при переходе из одной фазы в другую.

При аппроксимации данных в области существования переходной фазы учтены все экспериментальные точки за исключением тех точек из первой и второй серий измерений, которые относятся уже к высокотемпературной фазе TiO (температура перехода в этих сериях измерений < 1808 К).

Уравнение для переходной фазы образцов $TiO_{0,99}$ в интервале температур 1275—1808 К имеет вид

$$H_{298}^T = -33\,240 + 70,28T. \quad (2)$$

Среднеквадратичная погрешность аппроксимации 0,5%.

Как указывалось выше, авторы считают, что образец № 3 $TiO_{0,99}$ подвергся хорошей тепловой обработке. Поэтому данные по энтальпии этого образца кажутся предпочтительнее, и приводится уравнение, аппроксимирующее данные только для этого образца

$$H_{298}^T = -8990 + 38,835T + 9,931 \cdot 10^{-3}T^2. \quad (3)$$

Среднеквадратичная погрешность аппроксимации 0,22%. Теплота фазового перехода 1-го рода $\Delta H = 2470$ Дж/моль. Среднее отклонение уравнения (3) от уравнения (2) не превышает 0,45%.

Высокотемпературная фаза. Фазовый переход 1-го рода, найденный для образца № 3 $TiO_{0,99}$, интерпретируется авторами как переход к структуре с полным разупорядочением вакансий не только в каждой третьей плоскости [110] кубической фазы, но и по всему кристаллу. Уравнение, аппроксимирующее данные по энтальпии высокотемпературной фазы образца № 3 $TiO_{0,99}$, полученные в третьей серии измерений, имеет вид

$$H_{298}^T = -32\,040 + 70,902T. \quad (4)$$

Интервал реализованных температур 1808—2000 К. Среднеквадратичная погрешность аппроксимации 0,16%.

Плавление монооксида титана, если принимать при этом во внимание почти непрерывное изменение энтальпии, происходит в интервале температур 2000—2050 К. По-видимому, в процессе плавления в образцах происходят какие-то изменения, что замечено при измерении энтальпии образца № 4 $TiO_{0,99}$, который был расплавлен. Значения энтальпии переплавленного образца при температурах порядка 1300 К оказались ниже на 7—8% значений энтальпии до расплавления.

Следует отметить хорошее совпадение данных по энтальпии при плавлении образцов № 4 $TiO_{0,99}$ и № 3 $TiO_{1,01}$. Уравнение, аппроксимирующее данные по энтальпии расплава монооксида титана в интервале температур 2050—2225 К, имеет вид

$$H_{298}^T = -31\,650 + 93,713T. \quad (5)$$

Среднеквадратичная погрешность аппроксимации 0,22%; $\Delta H_{пл} = 47\,150$ Дж/моль.

Обсудим вопрос о роде фазового перехода при температуре 1275 К в монооксиде титана. Согласно [11]; а также [6, 7], где этот вопрос обсуждается применительно к TiO , в твердых телах из-за влияния сжимаемости кристаллической решетки трудно наблюдать чистые фазовые переходы 2-го рода, связанные с разупорядочением атомов. По мере приближения к точке перехода поведение термодинамических функций будет все более отклоняться от поведения, характерного для переходов 2-го рода, пока при некоторой температуре T_c не произойдут скачки параметра порядка, энтропии и объема. Эта реальная температура перехода T_c отличается от температуры T_0 , при которой фазовый переход 2-го рода мог бы произойти при равной нулю сжимаемости. Величина $\Delta T = T_c - T_0$ и отклонение термодинамического поведения от зависимостей, присущих фазовому переходу 2-го рода, зависят от вещества.

Если рассмотреть температурную зависимость энтальпии монооксида титана в области фазового перехода, то не обнаружим признаков фазового перехода 1-го рода. Это хорошо видно из рис. 1, 3. Энтальпия в области перехода непрерывна, а температурная зависимость теплоемкости имеет λ -форму, характерную для фазовых переходов 2-го рода. Температуры фазового перехода для исследованных в данной работе образцов различного приготовления совпадают друг с другом в пределах погрешности измерений (3 К) и с результатами [8] (9 К).

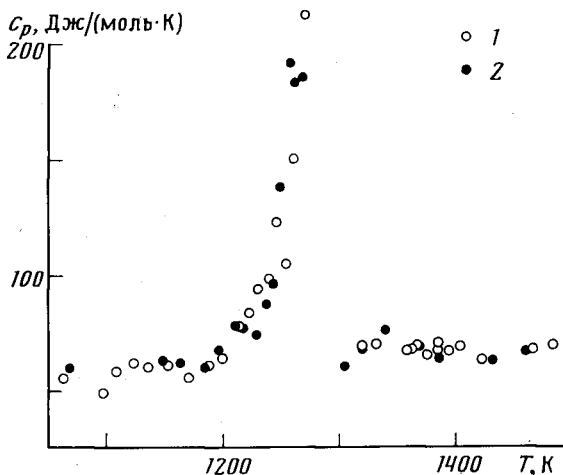


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости монооксида титана вблизи фазового перехода 2-го рода. Значения теплоемкости получены методом конечных разностей по экспериментальным значениям энтальпии данной работы и [8]: 1 — данные авторов; 2 — [8]

Отсутствие признаков фазового перехода 1-го рода можно было бы объяснить следующим образом. При быстром охлаждении образца, которое происходит при измерении энтальпии методом смешения, не успевают установиться дальний порядок. В связи с этим влияние сжимаемости на характер фазового перехода мало. Это подтверждается тем, что значение температуры фазового перехода, определенное по температурной зависимости энтальпии, меньше значения T_c , определенного по рассеянию рентгеновских лучей в [6], т. е. в экспериментах, где в образцах устанавливается дальний порядок. Таким образом, при измерениях энтальпии методом падающего тела определяется температура фазового перехода 2-го рода, происходящего без влияния сжимаемости, т. е. величина T_0 или близкая к ней.

Необходимо также отметить, что значения энтальпии, приведенные в данной работе, можно считать близкими к равновесным и, следовательно, истинным значениям, поскольку основная часть энтальпии, связанная с переходом, определяется установлением ближнего порядка. За установление дальнего порядка ответственна пренебрежимо малая часть энтальпии, связанной с переходом. Это видно из совпадения в области существования низкотемпературной фазы значений энтальпии всех исследованных образцов, среди которых были образцы, ранее отожженные при 1225 К, т. е. с установившимся дальним порядком (№ 1, 2 $\text{TiO}_{1,01}$ и образец $\text{TiO}_{0,96}$), и образцы без дальнего порядка (№ 1, 2 $\text{TiO}_{0,99}$). На это указывает также хорошее совпадение данных авторов с данными [8] для образца с частично установившимся дальним порядком [12].

Авторы выражают благодарность Б. Я. Брачу и А. В. Суворову за приготовление и анализ образцов, а также Г. А. Хачкузову за полезные советы и постоянный интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мень А. Н., Воробьев Ю. П., Чуфаров Г. И. Физико-химические свойства нестехиометрических окислов. Л.: Химия, 1973.
2. Ehrlich P. Solutions of Oxygen in Metallic Titanium.— Z. anorg. allg. Chem., 1941, B. 247, S. 53.
3. Wang C. C., Grant H. J. Transformation of the TiO Phase.— J. Metals, 1956, v. 8, p. 184.
4. Watanabe D., Terasaki O., Jostsons A., Castles J. R. Electron microscopic study on the structure of low temperature modification of titanium monoxide phase. In: The Chemistry of Extended Effects in Non-Metallic Solids. Amsterdam — London, 1970, p. 238.
5. Hilti E. The new phase in the Ti—O system.— Naturwiss., 1968, B. 55, S. 130.
6. Terauchi H., Cohen J. B., Reed T. B. Vacancy-strain coupling in ordered TiO.— Acta cryst., 1978, v. A34, № 4, p. 556.
7. Terauchi H., Cohen J. B. Vacancy-vacancy and vacancy-electron interactions in TiO_x.— J. Phys. and Chem. Solids, 1978, v. 39, № 6, p. 681.
8. Naylor B. F. High Temperature Heat Contents of TiO, Ti₂O₃, and TiO₂.— J. Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 6, p. 1077.
9. Ефремова Р. И., Магизен Э. В. Адиабатический калориметр смешения для определения энтальпии при высоких температурах.— Метрология, 1972, № 8, с. 56.
10. Shomate C. H. Specific heats at low temperatures of TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅ and TiN.— J. Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 2, p. 310.
11. Ларкин А. И., Пикин С. А. О фазовых переходах первого рода, близких ко второму.— ЖЭТФ, 1969, т. 56, вып. 5, с. 1664.
12. Gilles P. W., Rinehart G. H., Sheldon R. J. High temperature vaporization and thermodynamics of the titanium oxides. X. Kelley's TiO Sample.— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 2229.